



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 3: D21H 5/10; B41M 3/14; G06K 19/00; G07D 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 81/03508 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Dezember 1981 (10.12.81)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE81/00079</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Mai 1981 (29.05.81)</p> <p>(31) Prioritätsaktenzeichen: P 30 20 652.1</p> <p>(32) Prioritätsdatum: 30. Mai 1980 (30.05.80)</p> <p>(33) Prioritätsland: DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GAO GESELLSCHAFT FÜR AUTOMATION UND OR- GANISATION MBH [DE/DE]; Euckenstrasse 12, D- 8000 München 70 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAULE, Wittich [DE/ DE]; Germeringer Str. 50, D-8035 Gauting (DE). - SCHWENK, Gerhard [DE/DE]; Edelweißstr. 20, D- 8031 Puchheim (DE). STENZEL, Gerhard [DE/DE]; Schießstättstr. 6, D-8000 München 2 (DE).</p>		<p>(74) Anwälte: KADOR, Ulrich et al.; Corneliusstr. 15, D-8000 München 5 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT, CH, FR (europäisches Pa- tent), GB, JP, LU (europäisches Patent), NL (europäi- sches Patent), SE, US.</p> <p>Veröffentlicht Mit dem internationalen Recherchenbericht</p>
<p>(54) Title: PAPER SECURITY WITH AUTHENTICITY MARK OF LUMINESCENT MATERIAL AND UTILIZATION METHOD THEREOF</p>		
<p>(54) Bezeichnung: WERTPAPIER MIT ECHTHEITSMERKMALEN IN FORM VON LUMINESZIERENDEN SUB- STANZEN UND VERFAHREN ZUR ÄNDERUNG DERSELBEN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>Paper security with luminescent authenticity mark overprinted or incorporated. The authenticity mark used is made of a luminescent substance and one or a plurality of substances, for example colorants by means of which the emission and/or the excitation spectrum of the luminescent substance are modified in a recognizable way. The colorant may be mixed to the luminescent substance or may cover one layer of the luminescent substance, or yet may cover powder-like particles of the luminescent substance. To check the authenticity of the document, the emission spectrum of the luminescent substance is not used but the change obtained in the emission spectrum, respectively the excitation spectrum.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>Wertpapier mit einverleibten oder aufgedruckten lumineszierenden Echtheitsmerkmalen. Die verwendeten Echtheitsmerkmale bestehen aus einem Luminophor und einem oder mehreren absorbierenden Stoffen, z.B. Farbstoffen, durch welche das Emissions- und/oder das Anregungsspektrum des Luminophors in erkennbarer Weise verändert wird. Der Farbstoff kann als Beimischung zum Luminophor als Beschichtung einer Luminophorschicht oder als Ummantelung von Luminophorpulverkörnern vorliegen. Zum Nachweis der Echtheit des Dokuments dient nicht das Emissionsspektrum des Luminophors, sondern die durch die angewandte Technologie verursachte Änderung von Emissions- bzw. Anregungsspektren.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Sowjet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

WERTPAPIER MIT ECHTHEITSMERKMALEN IN FORM VON LUMINES-
ZIERENDEN SUBSTANZEN UND VERFAHREN ZUR AENDERUNG DERSELBEN

Die Erfindung bezieht sich auf ein Wertpapier mit
Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden
Substanzen und ein Verfahren zur Herstellung der-
selben.

5

Unter der Bezeichnung "Wertpapier" werden hier
Banknoten, Scheckformulare, Aktien und Brief-
marken sowie Ausweise, Kreditkarten, Scheckkar-
ten, Pässe, Flugscheine und andere Urkunden und
Dokumente verstanden.

10

Die Absicherung von Wertpapieren gegen Fälschung
mittels lumineszierender Substanzen ist schon
seit langem bekannt. Bereits in der DE-PS 449 133
aus dem Jahre 1925 und der DE-PS 497 037 aus dem
Jahre 1926 wird das Einbringen von lumineszieren-
den Substanzen in Wertpapiere beschrieben, wobei
die dabei verwandten Luminophore mit ultravioletten
oder anderen unsichtbaren Strahlen anregbar sind
und im sichtbaren Bereich emittieren.

15

20

In den US-PS 3 473 027 und 3 525 698 sind Lumino-
phore und deren Verwendung als Codierfarben auf
der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten
Wirtsgittern, die gegebenenfalls coaktiviert sind,
beschrieben, bei denen die Anregung im UV-Bereich
bzw. im kurzwelligen sichtbaren Bereich und die
Emission im sichtbaren und auch im daran angren-
zenden IR-Bereich erfolgen, wobei die Emissionen
im IR-Bereich zur Erweiterung des verwendbaren
Spektralbereichs herangezogen werden.

25

30



- 2 -

Die in der DE-OS 25 47 768 beschriebenen Selten-
erdmittel-Luminophore werden im IR-Bereich ange-
regt und emittieren im sichtbaren Bereich.

5 Die Verwendung von Luminophoren zur Absicherung
von Wertpapieren wird ferner in der DE-OS 15 99 011
beschrieben.

Der Stand der Technik bezüglich der Absicherung
10 von Wertpapieren mit lumineszierenden Substanzen
läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß solche
Luminophore ausgewählt wurden, die verfügbar
waren, deren unveränderte Anregungs- und Emis-
sionsspektren im Hinblick auf die Absicherung
15 und Echtheitsprüfung als günstig erscheinen.

In der Patentliteratur werden ferner zahlreiche
Vorschläge für die Modifizierung von Luminophoren,
beispielsweise durch Kombination derselben mit
20 anderen Substanzen oder deren Beschichtung und
Umhüllung, für die verschiedensten Zwecke ein-
schließlich der Änderung der Spektralbereiche
gemacht.

25 So wird beispielsweise vorgeschlagen, die che-
mische Beständigkeit von Luminophoren durch Um-
mantelung mit bestimmten Substanzen zu ver-
bessern. Bei Leuchtschirmen wird zur mehrfar-
bigen Darstellung von Bildern ein Teil der
30 Leuchtstoffe mit einer Sperrschicht ummantelt.
Bei der Herstellung von Hochkontrastkathoden-
strahlröhren für Farbfernsehempfänger ist es
bekannt, die Leuchtstoffe mit Pigmenten zu
beschichten.

- 3 -

Zur Verbesserung des Bildes von Bildschirmröhren für Farbfernsehempfänger ist es ferner bekannt, unerwünschte Emissionen der Leuchtstoffe durch Pigmentummantelung zu unterdrücken. Diesbezüglich kann beispielsweise auf die DE-OS 27 54 369 und die US-PS 4 152 483 hingewiesen werden.

Es ist auch bekannt, beispielsweise aus der GB-PS 1 484 471, den Anregungsbereich eines Luminophors durch Kombination mit einem zweiten Luminophor zu erweitern.

In der DE-OS 21 02 120 ist die Ummantelung von Luminophoren mit dielektrischen Vielfachbeschichtungen beschrieben, um einen Teil der Emission zu unterdrücken und gleichzeitig die Intensität anderer Emissionen zu erhöhen.

In der DE-OS 15 99 011 wurde bereits vorgeschlagen, Luminophore, die zur Absicherung von Identifizierungskarten und dergleichen verwendet werden, mit einer Folie abzudecken, um auf diese Weise zu vermeiden, daß die Absicherung mit bloßem Auge erkannt werden kann.

Schließlich ist es auf der GB-PS 1 186 253 bekannt, Aufzeichnungen mit lumineszierenden Substanzen teilweise mit für Emissionsstrahlung undurchlässigen Farbstoffen zu überdecken, um damit bestimmte Zeichen, wie Buchstaben, darstellen zu können.



Luminophore mit charakteristischen Eigenschaften, die sich zur Absicherung von Wertpapieren für eine automatisierte Echtheitserkennung eignen, sind jedoch in ihrer Zahl beschränkt. Dies trifft insbesondere auf die Seltenerdmetall-Luminophore zu, die zur Absicherung von Wertpapieren bevorzugt eingesetzt werden. Die meisten anderen anorganischen und organischen Luminophore haben uncharakteristische, breite Spektren und sind überdies oft handelsüblich.

Solche breiten Anregungs- und Emissionsspektren führen, worauf beispielsweise in der US-PS 34 73 027 hingewiesen wird, ferner dazu, daß die gleichzeitige Verwendung von mehr als einem einzigen breitbandigen Luminophor nicht praktikabel ist.

Es werden zwar im Stand der Technik, worauf vorstehend eingegangen wurde, verschiedene Maßnahmen zur Abänderung des Spektrums von Luminophoren vorgeschlagen, diese Vorschläge dienen jedoch nicht zur Verbesserung der automatischen Erkennbarkeit oder automatischen Unterscheidbarkeit aufgrund der Lumineszenzeigenschaften, sondern beispielsweise zur Unterdrückung der Lumineszenzeigenschaften überhaupt, zur Änderung der Farbeigenschaften, wie bei der Modifizierung von Luminophoren für Bildschirmröhren, oder anderen Zwecken.

- 5 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Anzahl von Luminophoren, die sich als Echtheitsmerkmale für Wertpapiere eignen, zu erhöhen, und insbesondere Wertpapiere mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, die sich gegenüber Wertpapieren mit bekannten Luminophoren durch ein charakteristisch abgeändertes Anregungs- und/oder Emissionsspektrum auszeichnen.

10

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß durch Kombination der lumineszierenden Substanzen mit geeigneten absorbierenden Stoffen das Anregungs- und/oder Emissionsspektrum in charakteristischer Weise geändert wird.

15

Gegenstand der Erfindung ist ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die lumineszierenden Substanzen aus einem Luminophor und einem oder mehreren absorbierenden Stoffen bestehen, wobei das Absorptionsspektrum der absorbierenden Stoffe das Emissionsspektrum oder das Anregungsspektrum des Luminophors überlappt oder überdeckt und in charakteristischer Weise verändert.

20

25

Diese Änderungen können beispielsweise durch Einengen des Spektralbereichs oder auch "Verformen" der Anregungs- und/oder Emissionsspektren erfolgen. Die Einengung geschieht dabei in einfachster Weise durch Abtrennen von Randbereichen der Spektren,

30



während die "Verformung" z. B. durch gezielte Dämpfung schmaler Spektralbereiche breitbandiger Spektren bzw. durch Eliminieren bestimmter Spektrallinien erfolgen kann.

5

Die charakteristischen Unterschiede zwischen den Spektren der Luminophore und denen der erfindungsgemäß hergestellten lumineszierenden Echtheitsmerkmale sind meßtechnisch erfaßbar.

10

Auf diese Weise gelingt es, die Anzahl der für die automatische Echtheitserkennung geeigneten und untereinander unterscheidbaren Lumineszenzmerkmale bedeutend zu vergrößern sowie Merkmale mit charakteristischeren Spektren bereitzustellen.

15

Die für die Absicherung von Wertpapieren besonders geeigneten Seltenerdmetall-Luminophore haben im allgemeinen mehrere Anregungs- und Emissionsbereiche bzw. Banden oder Linien. Durch Kombination mit geeigneten absorbierenden Stoffen kann ein Teil der Anregungs- und Emissionsbereiche unterdrückt werden. Auf diese Weise läßt sich aus einem einzigen Seltenerdmetall-Luminophor eine große Anzahl unterscheidbarer Absicherungssubstanzen herstellen, die untereinander und auch von anderen ähnlichen Stoffen eindeutig unterscheidbar sind.

20

25

30



- 7 -

Aus breitbandigen Luminophoren, die für die Absicherung von Wertpapieren an sich ungeeignet sind, sei es weil die Spektren zu uncharakteristisch sind oder weil die Stoffe handelsüblich sind, lassen sich durch Kombination mit absorbierenden Stoffen Merkmalsstoffe herstellen, die charakteristische und von handelsüblichen Stoffen unterscheidbare Spektren aufweisen.

Bei der automatischen Echtheitserkennung von Wertpapieren stellt es einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor dar, wenn die Absicherung im sichtbaren Spektralbereich keine Emissionen zeigt und damit "nicht-sichtbar" ist. Bei Luminophoren, die eine solche unerwünschte Emission im sichtbaren Bereich zeigen, läßt sich erfindungsgemäß die sichtbare Lumineszenz beseitigen, indem der Luminophor mit einem absorbierenden Stoff kombiniert wird, der zumindest im Bereich der sichtbaren Emission des Luminophors absorbiert.

Selbst die Ermittlung eines in einem Wertpapier als Echtheitsmerkmal vorliegenden Luminophors wäre bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren noch nicht zielführend, da der reine Luminophor andere Spektren zeigt als die Kombination von Luminophor und absorbierenden Stoffen im Wertpapier.

Bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren besteht die Absicherung aus einer lumineszierenden und einer absorbierenden Komponente.



Die lumineszierende Komponente kann ein bekannter, für die Wertpapierabsicherung geeigneter Luminophor, aber auch ein handelsüblicher und deshalb an sich nicht für die Wertpapierabsicherung geeigneter Luminophor sein. Anregung und Emission der Luminophore können im sichtbaren Bereich liegen. Vorzugsweise finden Merkmale Verwendung, deren Emission im nicht sichtbaren Spektralbereich angesiedelt ist.

Als absorbierende Komponente kommen insbesondere Farbstoffe, Farbzusätze, wie IR- oder UV-Absorber, und andere absorbierende Substanzen, die bei der Wertpapierherstellung ohne Schwierigkeiten eingesetzt werden können, in Betracht.

Beide Komponenten können organische oder anorganische Substanzen sein, die in gelöster Form oder als unlösliches Pulver eingesetzt werden können.

Das Unterdrücken von nicht erwünschten Emissionen, insbesondere im sichtbaren Bereich, kann durch Verwendung von absorbierenden Substanzen erfolgen, die in jenen Wellenlängenbereichen absorbieren, bei denen der Luminophor eine unerwünschte Emission aufweist. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere Farbstoffe und Farbpigmente. Vorzugsweise werden die Luminophore mit den absorbierenden Substanzen ummantelt.



Insbesondere werden bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren solche Luminophore eingesetzt, die lösungsmittlecht sind und allen bezüglich Banknotenfarben vorgeschriebenen Beständigkeits-
5 prüfungen entsprechen. Bei weniger hohen Ansprüchen an die Beständigkeit können aber natürlich auch andere Stoffe, die nicht alle diese bei der Banknotenherstellung üblichen Anforderungen erfüllen, verwendet werden.

10 Die Luminophore können beispielsweise mit den absorbierenden Substanzen ummantelt der Druckfarbe zugegeben werden. Alternativ kann der Luminophor in Mischung mit der absorbierenden
15 Substanz der Druckfarbe zugesetzt werden oder in das Papier eingebracht oder auf eine Sicherheitsfadenfolie aufgebracht werden. Der absorbierende Stoff kann gegebenenfalls in einem Firnis gelöst vorliegen. Ferner kommt
20 es in Betracht, das Druckbild, das mit einer den Luminophor enthaltenden Druckfarbe hergestellt wurde, mit der absorbierenden Substanz zu überdecken, z. B. durch einen zweiten Druckvorgang.

25 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen erläutert.



Beispiel 1

Als lumineszierende Substanz wurde Methylenblau eingesetzt. Das Anregungsspektrum dieses Farbstoffes ist verhältnismäßig uncharakteristisch.

5

In Fig. 1 ist das Anregungsspektrum von Methylenblau durch die strichlierte Linie wiedergegeben, die ab 530 nm zu größeren Wellenlängen hin von der durchgezogenen überlagert wird.

10

Eine transparente Sicherheitsfolie wurde zunächst mit Methylenblau, das in einem Foliendruckfirnis dispergiert war, mit einer Schichtdicke von 20 µm beschichtet. Die so erhaltene lumineszierende Folie wurde danach mit dem Farbstoff Permanentrot

15

R extra (Firma Hoechst AG), der in einem Tiefdruckfirnis dispergiert war, überdruckt. Durch dieses Überdrucken änderte sich das Anregungsspektrum in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Weise. Das Anregungsspektrum der Kom-

20

bination von Methylenblau mit Permanentrot R extra ist dabei als durchgezogene Linie in Fig. 1 gezeigt.

25

Beispiel 2

200 g Lumilux CD 118 (Firma Riedel de Haen),
60 g Isophorondiisicyanat, 34 g Toluolsulfonamid
20 g Melamin und 8 g Lichtblau 2R (Firma Bayer AG)

30

wurden in einem beheizbaren Kneter bei 140° C gemischt, wobei durch exotherme Reaktion unter Temperatursteigerung auf 200° C ein spröder Festkörper



- 11 -

entstand. Das Produkt wurde noch weitere 30 Minuten bei 180° C auspolymerisiert und anschließend vermahlen.

- 5 Es wurde ein blaufärbtes Pigment erhalten. Bei Anregung mit UV-Strahlung von 365 nm zeigte das Pigment ein Emissionsspektrum wie es in Fig. 2 in Form der durchgezogenen Linie wiedergegeben ist. Gegenüber dem Emissionsspektrum von Lumilux
10 CD 118 (Fa. Riedel de Haën), das als strichlierte Linie in Fig. 2 wiedergegeben ist, ist das Spektrum charakteristisch abgeändert.

15 Beispiel 3

- Es wurde ein Pigment wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, wobei jedoch 1g des Azofarbstoffes Orange II anstelle von 8g Lichtblau 2R eingesetzt
20 wurde.

- Es wurde ein orangefarbenes Pigment erhalten, dessen Emissionsspektrum bei einer Anregung mit UV-Strahlung bei 365 nm in Fig. 3 als durchgezogene Linie wiedergegeben ist und das sich von
25 dem strichliert in Fig. 3 gezeigten Emissionsspektrum von Lumilux CD 118 (Fa. Riedel de Haën) charakteristisch unterscheidet.



Beispiel 4

215 g Yttriumoxid Y_2O_3 wurden innig mit 19,3 g Thuliumoxid Tm_2O_3 und 234 g Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 gemischt und die erhaltene Mischung an Luft 2 Stunden auf $800^\circ C$ erhitzt. Das erhaltene Thulium-aktivierte-Yttriumvanadat hatte die Zusammensetzung $Y_{0,95}Tm_{0,05}VO_4$. Das Produkt wurde auf eine Teilchengröße von $2 \mu m$ gemahlen.

Bei Anregung mit UV-Strahlung von 310 nm zeigte der Luminophor starke schmalbandige Emissionen bei 480 nm und 800 nm.

Dieser Luminophor wurde gemäß Beispiel 2 gemeinsam mit dem Farbstoff Permanentrot R extra (Firma Hoechst AG) in ein Kunstharz eingebettet.

In Fig. 4 ist das Remissionsspektrum des Farbstoffes Permanentrot R extra wiedergegeben. Es sind auch die schmalbandigen Emissionen des Luminophors eingezeichnet. Durch die Kombination von Luminophor und Farbstoff wird die Emission bei 480 nm unterdrückt und es ist lediglich die Emission bei 800 nm beobachtbar.

Beispiel 5

Es wurde gemäß Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch anstelle des Farbstoffes Permanentrot R extra der Farbstoff Hostaperm Grün 8G (Firma Hoechst AG) eingesetzt wurde.



In Fig. 5 ist das Remissionsspektrum von Hostapermgrün 8G wiedergegeben sowie die Emissionslinien des Luminophors $Y_{0,95}Tm_{0,05}VO_4$ (Thulium-aktiviertes-Yttriumvanadat)

- 5 Durch die Kombination des Luminophors mit dem Farbstoff wird die Emission bei 800 nm unterdrückt und lediglich die Emission bei 480 nm ist beobachtbar.
- 10 Durch Vergleich der Fig. 4 und 5 ist ferner ersichtlich, daß aus dem verwendeten Luminophor durch Kombination mit geeigneten Farbstoffen zwei bezüglich ihrer Emissionsspektren charakteristisch unterschiedliche Luminophore be-
- 15 reitgestellt werden können.

Beispiel 6

- 20 94 g Calciumcarbonat $CaCO_3$ und 5,8 g Thuliumoxid Tm_2O_3 wurden in Salzsäure HCl gelöst. Mit Natronlauge $NaOH$ wurde auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und mit einer wässrigen Natriumwolframatlösung gefällt. Das erhaltene Mischwolframat wurde mit 120 g Natrium-
- 25 wolframat Na_2WO_4 abgemischt, in einen Tiegel aus Aluminiumoxid überführt und 4 Stunden bei $1100^\circ C$ ge-
glüht.

- Nach dem Abkühlen wurde das Flußmittel mit
- 30 Wasser herausgewaschen.



Es wurde ein weißes Pulver der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,03}\text{Ca}_{0,94}\text{Tm}_{0,03}\text{WO}_4$ mit einer mittleren Korngröße von 2 μm erhalten.

- 5 Dieses thuliumaktivierte Calciumwolframat weist bei Anregung mit UV-Licht eine blaue Lumineszenz bei 480 nm sowie Lumineszenzen im IR bei 800 und 1700 nm auf.
- 10 Die Lumineszenzen bei 480 und 800 nm ließen sich durch Kombination mit geeignet absorbierenden Farbstoffen, nämlich beispielsweise Miloriblau (Firma Langer, Ritterhude) unterdrücken.
- 15 Da die Lumineszenz bei 1700 nm im mittleren IR-Bereich liegt, in welchem die organischen Farbstoffe im allgemeinen durchlässig sind, lassen sich die meisten Farbstoffe und viele Pig-
- 20 480 und 800 nm verwenden. Die Farbstoffe und Pigmente zum Ändern des Anregungsspektrums sind entsprechend auszuwählen.
- Beispiel 7
21,4 g Yttriumoxid Y_2O_3 , 1,7 g Europiumoxid Eu_2O_3
25 und 23,4 g Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 wurden gemischt und auf eine Korngröße von 3 μm gemahlen. Die Mischung wurde anschließend in einer Platinschale 1 Stunde bei 730° C gesintert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.
- 30 Das Produkt wurde nochmals gemahlen und wiederum 1 Stunde bei 730° C erhitzt.

Das erhaltene Europium-aktivierte-Yttriumvanadat $Y_{0,95}Eu_{0,05}VO_4$ war ein homogenes Pulver mit einer mittleren Korngröße von 2 μm .

5 Der Luminophor zeigt bei Anregung mit UV-Licht bei 313 nm eine Emission bei 618 nm. Die Emission bei 618 nm zeigt sich jedoch auch bei einer Anregung im Bereich von 590 bis 615 nm.

10 Die Pulverkörner wurden mit einem Kunstharz, das 2,4 Dihydroxybenzophenon enthielt, ummantelt. Das so hergestellte Produkt zeigte bei UV-Anregung keine Lumineszenz, jedoch bei Anregung im Bereich von 590 bis 615 nm eine Lumineszenz bei 618 nm.

Beispiel 8

20 500 g des in Beispiel 4 hergestellten thulium-aktivierten Yttriumvanadates $Y_{0,95}Tm_{0,05}VO_4$ werden zusammen mit 1,8 g Cadmiumrot (eingetragenes Warenzeichen der Farbenfabrik Siegle u.Co.) in 500 ml Wasser in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen.

25 Zu dieser Pigment-Leuchtstoffmischung gibt man 0,6 g (Feststoffgehalt) einer Emulsion, bestehend aus 94 % Äthylacrylat und 6 % Acrylsäure und dann 2 g (Feststoffgehalt) einer Emulsion, bestehend aus 45 % Äthylacrylat, 52 % Methyl-

30 metacrylat und 3 % Dimethylaminoäthylmethacrylat.

Danach wird der pH-Wert des Systems mit Essigsäure auf 4 eingestellt.

Der mit Cadmiumrot ummantelte Leuchtstoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

5

Dieser Luminophor zeigt nur noch eine schmalbandige Emission bei 800 nm. Die blaue Fluoreszenz bei 480 nm wird total unterdrückt.

10

Beispiel 9

250 g eines entsprechend Beisp. 8 hergestellten Ytterbium-aktivierten Yttriumvanadats $Y_{0,95}Yb_{0,05}VO_4$ werden zusammen mit 1,2 g Indanthrenbrillantorange GR (Farbwerke Hoechst) und 2,5 g Tetraäthylenglykoldimethacrylat in 300 ml Benzol in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen. Nach dem Abfiltrieren wird das Pulver im Vakuum getrocknet und anschließend unter kräftigem Rühren in Mineralöl suspendiert. Diese Suspension wird 4 Stunden auf 110° C erhitzt, wodurch Polymerisation des Monomeren eintritt.

25

Das erhaltene orangefarbene Leuchtpigment wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Bei UV-Anregung zeigt das so hergestellte Produkt keine Lumineszenz, jedoch bei Anregung im Bereich von 940 nm eine Lumineszenz bei 985 nm.

30



Die Prüfvorrichtung (Fig.6) besteht aus einem Beleuchtungsteil 4 und einem Detektorteil 5.

Das zu untersuchende Wertpapier 1 wird mittels einer hier nicht dargestellten Transportvorrichtung über das Fenster 3 gebracht. Aus dem Fenster fällt Anregungslicht auf das Wertpapier, welches von den Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 herrührt. Diese Beleuchtungseinheiten bestehen jeweils aus einer Lampe 9, vorzugsweise eine Xenon-Blitzlampe und einer Linse 10, welche das Licht parallel durch die Interferenzfilter 11 treten läßt; diese Filter gestatten, die Anregung auf beliebige Spektralbereiche zu beschränken. Falls die charakteristische Änderung nur das Emissionsspektrum betrifft, so kann man gegebenenfalls auf zwei der drei Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 verzichten.

Das Anregungslicht wird über Strahlteiler 15,16 zur Sammellinse 12 geführt und durch diese auf das Wertpapier gebündelt.

Die Zwischenwände 13 sorgen für die Unterdrückung von Streulicht.

Das Lumineszenzlicht, welches von den lumineszierenden Substanzen emittiert wird, mit denen das Wertpapier ausgestattet ist, wird durch die Sammellinse 14 parallel gerichtet und durch die Strahlteiler 18 und 19 auf die Interferenzfilter 110 gelenkt. Durch diese wird das Emissionsspektrum in mehrere, nicht überlappende, Kanäle aufgeteilt.



Ein im allgemeinen vergleichsweise schmalbandiger Kanal erfaßt gerade den durch die Kombination mit dem absorbierenden Stoff geänderten charakteristischen Teil des Emissionsspektrums; beispielsweise wird er durch die Detektoreinheit 17 gemessen. Die beiden anderen Detektoreinheiten 20 und 21 erfassen vergleichsweise breitbandig die an den charakteristischen Teil angrenzenden Spektralbereiche des Emissionsspektrums.

Aus den in Fig. 7 eingezeichneten Anregungsspektren von Methylenblau mit (durchgezogen) und ohne Ummantelung (gestrichelt) wird offenkundig, daß durch das Verhältnis der in den einzelnen Kanälen 22,23,24, welche den in Fig.6 gezeigten Beleuchtungseinheiten 6,7 und 8 entsprechen, gemessenen Werte eine erfindungsgemäß lumineszierende Substanz sicher identifizierbar ist. Selbstverständlich kann bei entsprechend hohen Ansprüchen an die Identifizierung einer erfindungsgemäßen Substanz die Anzahl der Kanäle beliebig erhöht und dabei deren spektrale Breite nahezu beliebig vermindert werden.

Auf diese Weise kann man auch sehr hohe Ansprüche an die Echtheitsprüfung erfüllen.



- 19 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von
lumineszierenden Substanzen, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die lumineszie-
renden Substanzen aus einem Luminophor und einem
5 oder mehreren absorbierenden Stoffen bestehen,
wobei das Absorptionsspektrum der absorbierenden
Substanzen das Anregungs- und/oder das Emissions-
spektrum des Luminophors teilweise überlappt oder
überdeckt und in charakteristischer Weise ver-
10 ändert.



- 20 -

2. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der absorbierende
Stoff ein Farbstoff oder ein Pigment ist.
- 5 3. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der absorbierende
Stoff ein IR- oder ein UV-Absorber ist.
- 10 4. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß der absorbierende
Stoff eine Mischung aus einem Farbstoff oder Pig-
ment mit einem IR- oder UV-Absorber ist.
- 15 5. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der
absorbierende Stoff zumindest in den Teilbereichen
des sichtbaren Spektrums absorbiert, in denen der
Luminophor emittiert.
- 20 6. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der
absorbierende Stoff im wesentlichen im gesamten
sichtbaren Spektralbereich und im nahen IR ab-
sorbiert.
- 25 7. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß der
absorbierende Stoff in jenen Spektralbereichen,
in denen der Luminophor außerhalb des sichtbaren
30 Spektralbereichs emittiert, optisch transparent
ist.

8. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im unsichtbaren Bereich des optischen Spektrums emittiert.
- 5
9. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im IR-Bereich des optischen Spektrums emittiert.
- 10
10. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im nichtsichtbaren Bereich des optischen Spektrums anregbar ist.
- 15
11. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein breitbandiges Emissionsspektrum besitzt.
- 20
12. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein Laserfarbstoff ist.
- 25
13. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein schmalbandiges Emissionsspektrum besitzt.
- 30
14. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein Seltenerdmetall-Luminophor ist.



15. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz eine Mischung aus dem Luminophor und dem absorbierenden Stoff ist.

5

16. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz aus einem mit dem absorbierenden Stoff ummantelten Luminophor besteht.

10

17. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz aus einer mit dem absorbierenden Stoff beschichteten Luminophorschicht besteht.

15

18. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff einen Randbereich des Anregungs- und/oder Emissionsspektrums des Luminophors durch Absorption auf vernachlässigbar kleine Werte dämpft.

20

19. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff einen schmalen Bereich des Anregungs- und/oder Emissionsspektrums des Luminophors durch Absorption auf vernachlässigbar kleine Werte dämpft.

25

20. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff einzelne Anregungs- und/oder Emissionslinien des Luminophors durch Absorption auf vernachlässigbar kleine Werte dämpft.

30



- 23 -

21. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers
nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die lumines-
zierende Substanz dem Wertpapier bereits bei
5 der Papierpräparation zugesetzt wird.

22. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers
nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die lumines-
10 zierende Substanz einer Druckfarbe zugesetzt
wird.

23. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers
nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch
15 g e k e n n z e i c h n e t , daß die lumines-
zierende Substanz durch einen Beschichtungs-
prozeß aufgetragen wird.

24. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers nach
20 einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die lumineszierende Substanz
durch entsprechend präparierte Melierfasern bei der
Papierherstellung zugeführt wird.

25. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers nach
einem der Ansprüche 1 bis 20 dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die lumineszierende Substanz
durch einen entsprechend präparierten Sicherheits-
faden bei der Papierherstellung zugeführt wird.

26. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines
Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 25
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß das
Emissionsspektrum und/oder das Anregungsspek-
trum der lumineszierenden Substanz auf mehrere
35 Kanäle aufgeteilt gemessen wird, wobei die An-
zahl und die spektrale Breite der einzelnen Ka-
näle so gewählt ist, daß der charakteristische Teil

BUREAU
D'ÉTI

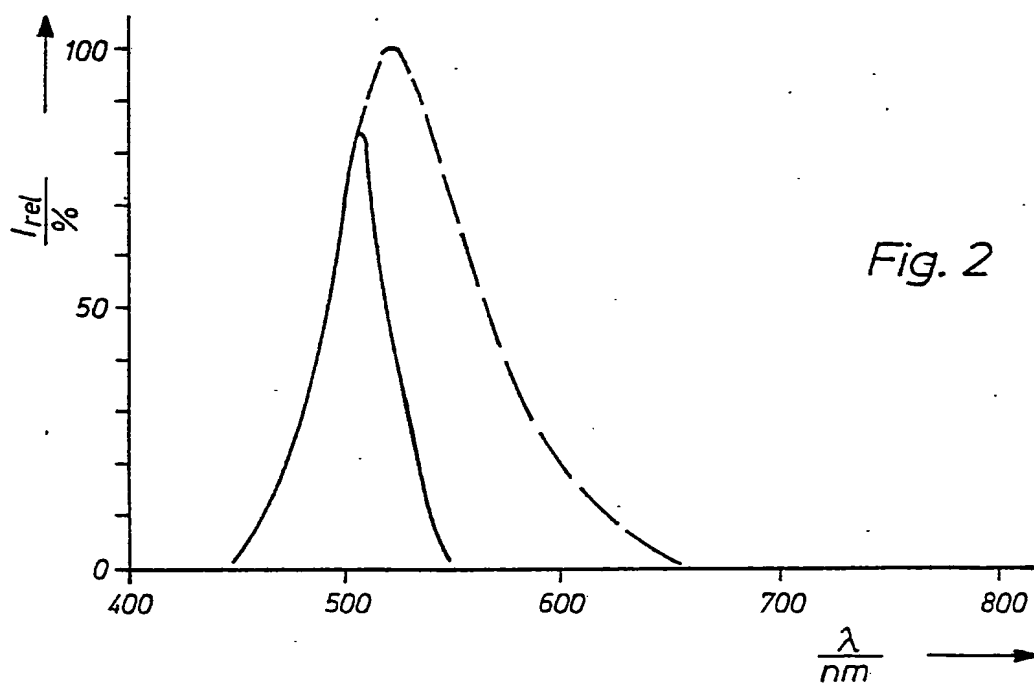
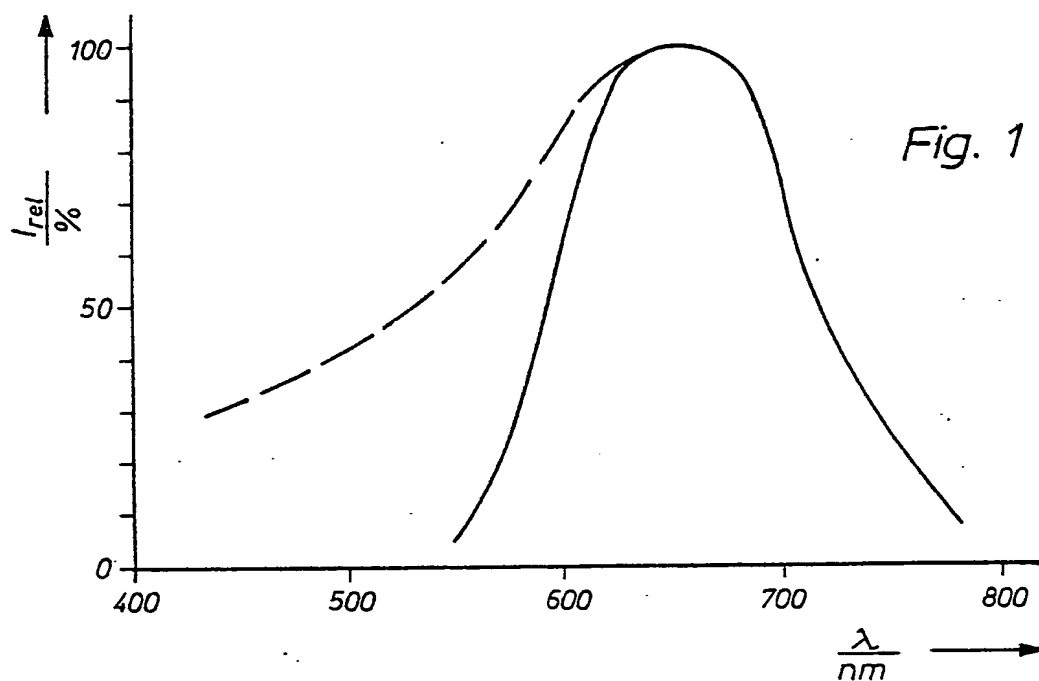
- 24 -

27. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertpapiers nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsspektrum und /oder das Anregungsspektrum der lumineszierenden Substanz auf drei Kanäle aufgeteilt gemessen wird, wobei der mittlere Kanal gerade den charakteristischen Teil des Emissionsspektrums überdeckt und die beiden anderen Kanäle die daran angrenzenden kurz- bzw. langwelligen Spektralbereiche in ausreichender Breite überdecken.

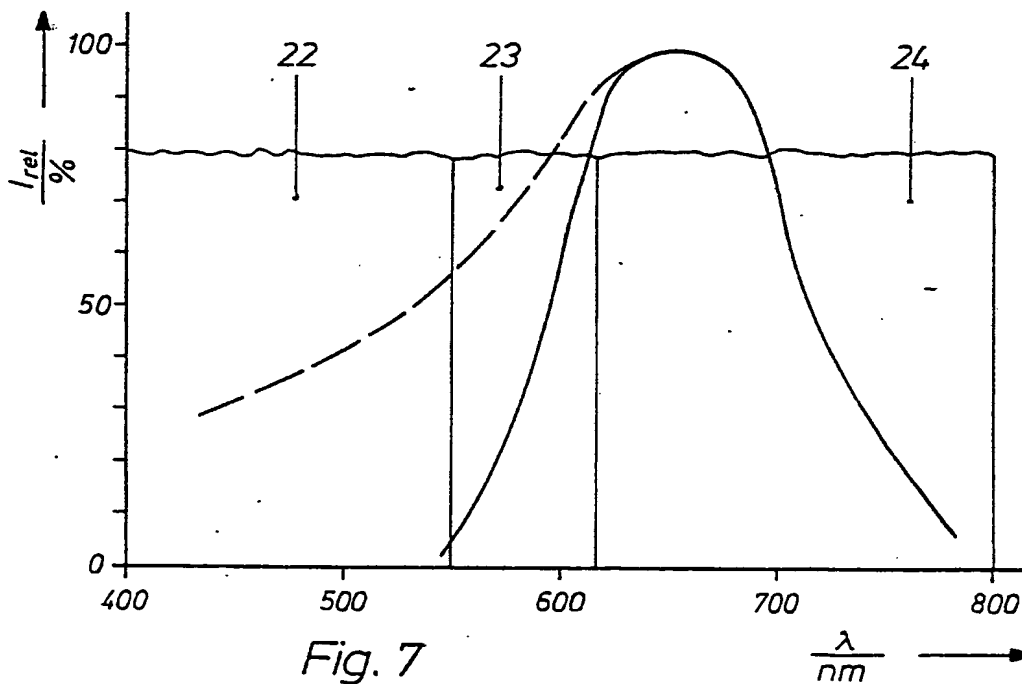
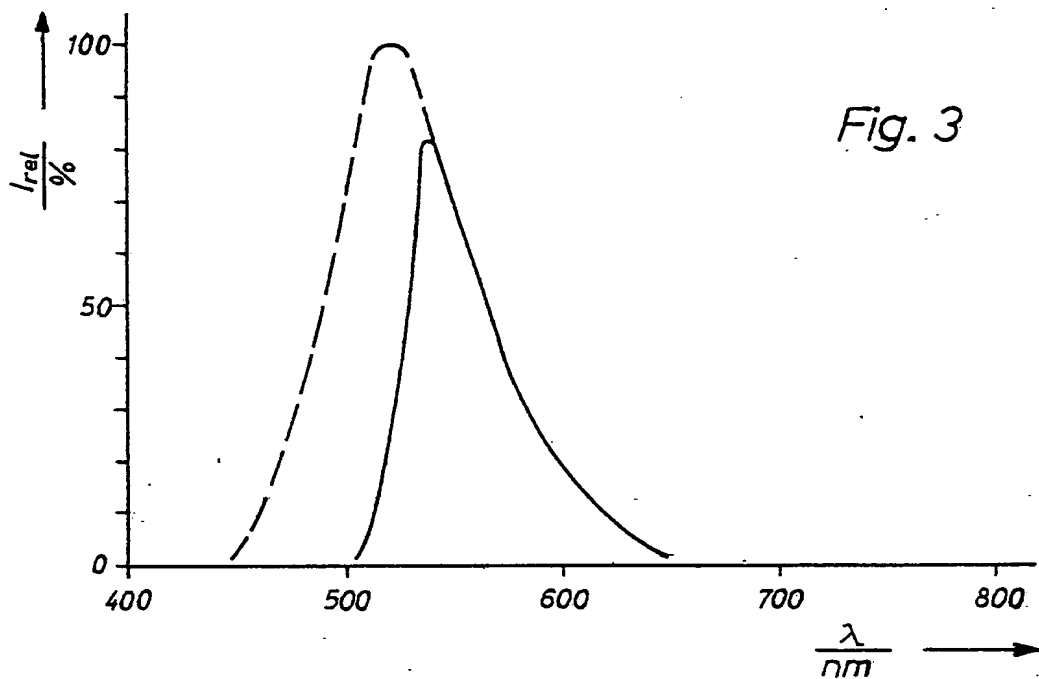
28. Prüfvorrichtung zur Durchführung des Prüfverfahrens nach Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß sie im Detektorteil bzw. im Beleuchtungsteil Interferenzfilter enthält, durch welche das Emissionsspektrum bzw. das Anregungsspektrum in mehrere Kanäle aufgeteilt wird.



1/4



2/4



3/4

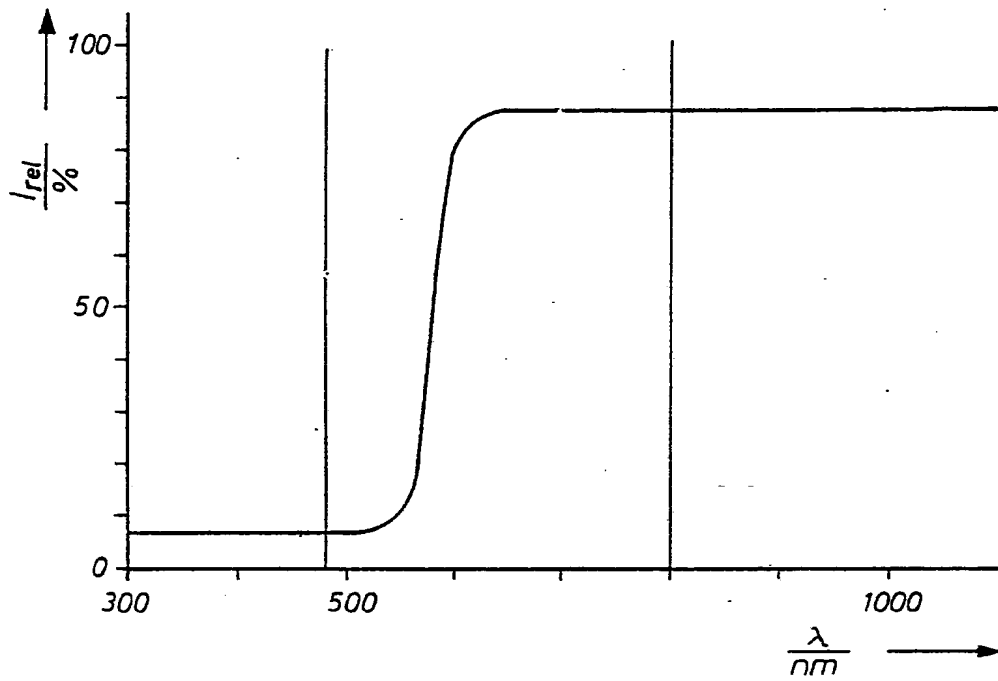


Fig. 4

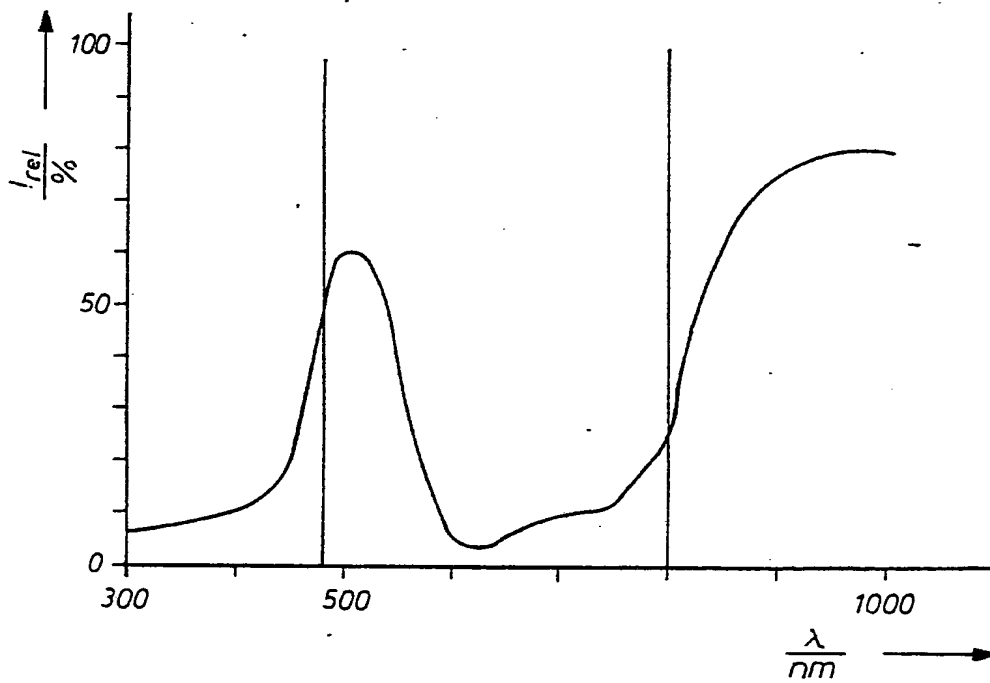


Fig. 5

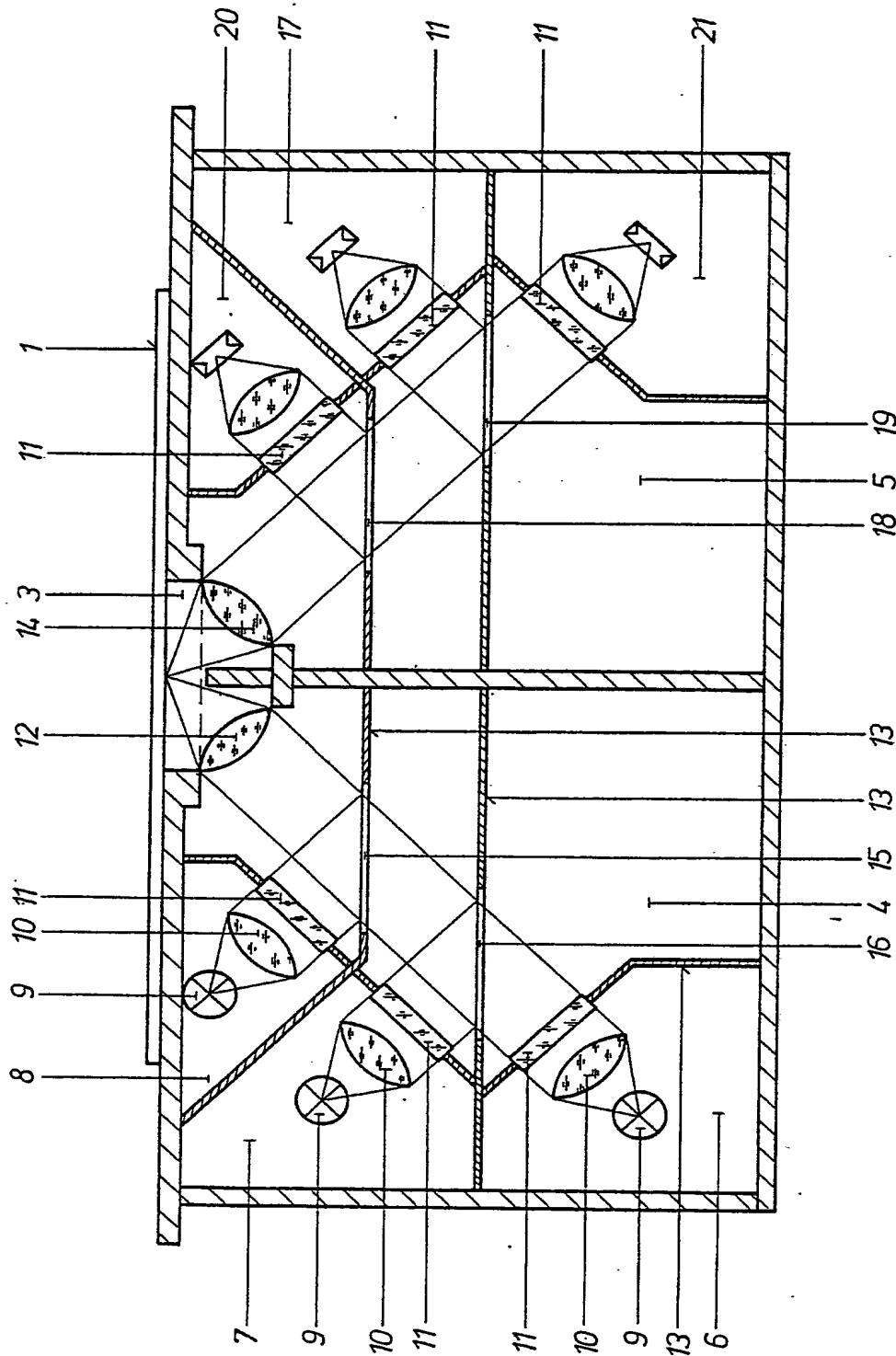
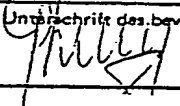


Fig. 6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 81/00079

I. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ³		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder sowohl nach der nationalen Klassifikation als auch nach der IPC Int.Cl. ³ : D 21 H 5/10; B 41 M 3/14; G 06 K 19/00; G 07 D 7/00		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁴		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ³	B 41 M 3/14; C 09 D 5/22; C 09 K 11/02; D 21 H 5/10; G 06 K 7/12; G 06 K 19/00; G 07 D 7/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁵		
III. ALS BEDEUTSAM ANZUSEHENDE VERÖFFENTLICHUNGEN ¹⁴		
Art +	Kennzeichnung der Veröffentlichung, ¹⁶ mit Angabe, soweit erforderlich, der in Betracht kommenden Teile ¹⁷	Betr. Anspruch Nr. 18
	DE, A, 667012, veröffentlicht am 05. Oktober 1932, siehe das ganze Dokument O. Denzler -----	1, 21, 22, 24; 24, 25
+ Besondere Arten von angegebenen Veröffentlichungen: ¹⁵		
<p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert</p> <p>"E" frühere Veröffentlichung, die erst am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die aus anderen als den bei den übrigen Arten genannten Gründen angegeben ist</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem Anmeldedatum, aber am oder nach dem beanspruchten Prioritätsdatum erschienen ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die am oder nach dem Anmeldedatum erschienen ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben wurde</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der Internationalen Recherche ²		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts ²
24. August 1981		08. September 1981
Internationale Recherchenbehörde ¹ EUROPÄISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ²⁰  G.L.M. Kruidenberg

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 81/00079

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ³ : D 21 H 5/10; B 41 M 3/14 ; G 06 K 19/00; G 07 D 7/00		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ³	B 41 M 3/14; C 09 D 5/22; C 09 K 11/02; D 21 H 5/10; G 06 K 7/12; G 06 K 19/00; G 07 D 7/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
	DE, A, 667012, published on 5 October 1932, see the whole document. O. Denzler	1,21, 22,24 24,25
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search *	Date of Mailing of this International Search Report *	
24 August 1981 (24.08.81)	8 September 1981 (08.09.81)	
International Searching Authority *	Signature of Authorized Officer ²⁰	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.